研 究 ノ ー ト

キャラメルおよび飴菓子の水分定量 —ホルムアミドを溶剤とするカール フィッシャー法とフィルム法の比較—

室井 要*・堤 忠一**・小泉英夫**

Determination of Moisture in Caramel and
Sugar Candy: Comparison of the Karl-
Fischer titration method using formamide
as solvent with the film method

KANAME MUROI, CHUICHI TSUTSUMI, and
HIDEO KOIZUMI

The Karl-Fischer titration method (KF method) employing a mixture of formamide-methanol (2:1) for dissolving sample and the film method employing small bag of high density polyethylene film for drying were applied for moisture determination on caramel and sugar candy. With 25 ml of the solvent, 0.2–0.4 g caramel was dissolved at 55–60°C, and then titrated by the KF reagent. In case of sugar candy, dissolving was conducted on 1–2 g sample at room temperature. This KF method was rapid, and the relative errors obtained on several samples of caramel and sugar candy were $\pm 0.1\%$ and $\pm 0.02\%$, respectively. Moisture in these samples was determined with satisfactory accuracy and precision by the film method of drying at 100°C under 20–30 mmHg for 2 or 4 hours. The relative error was $\pm 0.05\%$. The difference in the moisture values obtained with these two methods on the same samples was within 0.1%.

(Received June 11, 1968)

キャラメルおよび飴菓子の水分の一般的な定量方法は、石英砂、ケイソウ土などの乾燥助剤を用いる加熱乾燥法¹⁾²⁾である。しかし堤らの水飴の水分定量の報告³⁾によると、乾燥助剤を用いる方法は誤差を伴いやすく、プラスチック・フィルム袋を用いる減圧乾燥方法（以下フィルム法と略記する）がより簡易で正確であるという結果が得られている。このことから、キャラメル類および飴菓子の水分定量にフィルム法の適用を試みた。

いっぽうカールフィッシャー法（以下KF法と略記する）は真の水分を定量する方法として従来から多くの食品に適用されて来た。しかし、その場合、試料が可溶性であるか、試料中の水が滴定用溶剤で抽出される必要がある。キャラメルや飴菓子は溶剤にとけにくいいため、必ずしもKF法が効果的とはいえなかった。

しかし、食品の水分定量の抽出溶剤⁴⁾⁵⁾、および糖類の溶剤にホルムアミドを適応している報告⁶⁾もある。これらのことからわれわれはキャラメル類および飴類の水分をKF法で定量するさいの試料溶剤として、ホルムアミドとメタノールの2:1の混合溶剤を用いる定量条件を検討し、簡易、迅速に定量できることがわかったのでフィルム法による定量値と比較した。

1. 実験方法

(1) 試料および採取方法

試料は市販品の各種キャラメルと飴菓子を用いた。キャラメルは粒のまま適宜に切って用い、飴菓子は乳鉢で20～30メッシュに粉碎、均一化して用いた。

(2) KF法による定量

i) 装置および試薬：筒井理器（株）製、KFD-15形加温抽出用電気滴定装置を用い、三菱化成製KF試薬SS「ミツビシ」、力価 $3\text{ mgH}_2\text{O/ml}$ で滴定した。溶剤は試薬1級ホルムアミドを水銀柱10 mmの減圧下、102°Cで留分を集め（水分0.02%）、脱水ホルムアミドとし、これに無水メタノールを混合して用いた。

ii) 定量操作：滴定フラスコに溶剤25 mlをとり、あらかじめKF試薬で無水にし、試料を試料採取投入ビンに採り、一定量を投入し、常温または55～60°Cで溶解し、KF試薬で直接滴定した。キャラメルは5×5×2 mm角に裁断して採取した。

(3) フィルム法による定量

所定の温度が $\pm 0.5^\circ\text{C}$ に調節できる減圧用電気定温乾燥器を用いた。秤量および乾燥容器となるポリエチレンフィルム袋⁷⁾⁸⁾は、0.04 mmの厚さのhigh-densityポリエチレンフィルム製、7×12 cmの袋を用いた。

フィルム袋は100°Cで1時間予乾し、キャラメルは1/3粒、その他は1.5～2.0 gをフィルム袋に採取し精秤し、100°Cの乾燥器で軟化させ、袋の外から圧延して

* 三菱化成工業株式会社商品研究所（神奈川県川崎市久本鴨居町）

Market Development Research Lab., Mitsubishi Chemical Industries, Ltd. Kawasaki, Kanagawa.

** 農林省食糧研究所（東京都江東区塩浜 1-4-12）

Food Research Institute, Ministry of Agriculture and Forestry. Koto-ku, Tokyo.

第1表 KF法による定量条件の検討

試料名	キ ャ ラ メ ル**				飴 菓 子			
	クリーム	チョコレート	アーモンド	ミルク	飴 玉	バター飴	ドロップ	水 飴
採 取 量 (g)	0.14~0.29	0.14~0.21	0.19~0.24	0.16~0.25	0.50~0.69	0.62~0.83	0.88~1.05	0.08~0.09
水分平均値* (%)	7.81	9.09	7.02	7.87	4.66	2.81	2.00	14.52
所 要 時 間 (分)	20	20~30	25	20~30	15**, 30	6~8	10	15
バラツキの幅 (%)	0.12	0.18	0.01	0.56	0.03	0.01	0.02	0.27

注: *.....3点の測定値の平均値 **.....試料の溶解温度 55~60°C

試料を薄くのばし、袋の口を開いて、減圧乾燥器中に入れ、水銀柱 20 mm の減圧下で1時間または2時間乾燥し、そのつどとりだしてデシケーター中で20分間放冷後秤量し、この操作を繰り返した。

2. KF法による定量条件の検討

(1) 溶剤混合比と試料の溶解速度

ホルムアミドは糖類の溶剤として単独にも用いられるが、一般にKF法で使われるメタノールと混合して適用できれば滴定が円滑に進行するので好都合と考え、キャラメルを試料とし、各種混合比の溶剤を調製し、この溶剤 25 ml に試料約 0.4 g を投入し溶解試験を行なった結果、ホルムアミドとメタノールの混合比を 2:1 にするともっとも効果的であることがわかった。

(2) 試料採取量と試料の溶解速度

キャラメル類は溶解速度がおそいので、0.15~0.4 g を採取し、55~60°C に加温して溶解した。この範囲内の定量所要時間は20~30分であった(第1表)。

飴菓子類は粉碎試料であることも一因で、溶解性がすぐれ、0.5~1.0 g を採取したさい、飴玉以外は常温下10~15分で定量できた。

25 ml の溶剤は、試料を3~4回連続して溶解し、定量を繰り返すことができた。

(3) 定量値の検討

第1表のとおりであり、キャラメル類は試料の種類によって、3点の値は0.01~0.56%とバラツキがあり、このことは、あとにのべる粒の個体間の水分のバラツキを検討した結果から、粒相互の水分の違いが大きく影響していると考察される。

飴菓子は、水飴を除くと0.03%以内のバラツキで、よく一致している。

3. フィルム法による定量条件の検討

(1) 乾燥温度

キャラメルは乾燥温度を70°と100°Cとして乾燥したときの定量値は第2表に示す。70°Cでは、25時間乾燥したとき、3点の定量値が一致するようになり、100°C

で2時間乾燥した場合の定量値と一致した。

100°Cの乾燥では、1時間でも3点の定量値は一致し、2時間との差は、0.1%以内であり、一応2時間乾燥する条件を選んだ。

(2) 試料個体間の水分のバラツキ

定量法の比較検討の試料とするため、試料粒子間のバラツキを、第3表に示した各種試料につき、各容器から3粒ずつを採取してフィルム法で定量した。Gキャラメルは2回採取した3粒とも非常にバラツいた値で1%の差があり、コーラ飴は0.9%、バター飴は0.3%のバラツキであった。このことから、あとにのべる比較検討のキャラメル試料は、容器内の粒子間の水分のバラツキのないものを選んで用いた。

(3) 試料採取量の影響

採取量は、第2、3表に示したように1~2gの範囲で、とくに値のバラツキがなく、精度、正確さとも満足できるものと考えられた。

4. KF法とフィルム法の比較

同一試料を用い、両方法での結果を、第4表示にす。

(1) キaramel類

フィルム法による定量値は、アーモンドを除外し、す

第2表 フィルム法による定量

乾燥条件 温度(°C)時間	水分平均値(%) ^{*1}	バラツキの幅	
70 {	3	7.18 ^{*2}	0.21
	5 (8) ^{*3}	7.55	0.15
	5 (13)	7.65	0.06
	12 (25)	7.76	0.02
100 {	2.5 ^{*4}	7.86	0.03
100 {	1	7.68 ^{*2}	0.02
	1 (2)	7.73	0.01
	3 (5)	7.8	0.02

注: *1, 3点の測定値の平均値

*2, 試料採取量 1.44~1.57 g

*3, () 内数字は合計時間

*4, 70°C で乾燥後、つづけて 100°C で乾燥した

第3表 試料個体間の水分のパラツキ (フィルム法による定量)

試 料 名	キ ャ ラ メ ル					飴 菓 子	
	ミルク (1)	ミルク (2)	A	G (1)	G (1)	コーラ飴	バター飴
採 取 量 (g)	1.38~1.64	1.47~1.49	1.29~1.34	1.34~1.45	1.42~1.47	1.35~1.50	1.31~1.60
水分平均値 (%) [*]	7.65	8.63	6.58	8.19	8.00	3.55	2.64
パラツキの幅 (%)	0.10	0.08	0.08	0.91	0.65	0.93	0.27

注: *...3 点の測定値の平均値

第4表 KF法とフィルム法による水分定量値の検討

試 料 名	キ ャ ラ メ ル				飴 菓 子				水 飴
	ミルク	チョコレート	クリーム	アーモンド	飴 玉	バターボール	黒 飴	ドロップ	
④ フィルム法*1 (%)	8.03	7.97	7.02	6.58	4.41	2.38	2.62	2.44	14.55
⑤ " *2 (%)					4.47	2.44	2.74	2.96	
パラツキの幅 (%)	0.08	0.06	0.07	0.08	0.03	0.02	0.07	0.12	0.03
⑥ K F 法 (%)	8.12	8.02	7.11	6.52	4.58	2.65	2.72	2.53	14.51
パラツキの幅 (%)	0.09	0.19	0.13	0.33	0.03	0.02	0.03	0.02	0.09
④-⑥	-0.09	-0.05	-0.09	+0.06	-0.17	-0.27	-0.10	-0.09	+0.04
⑤-⑥					-0.11	-0.21	+0.02	+0.43	

注: 水分定量値は、3 点の平均値を示した *1.....2 時間乾燥の定量値 *2.....4 時間乾燥の定量値

べてKF法より約0.1%低い。値のパラツキは、フィルム法で0.1%, KF法で0.1~0.3%を示し、後者の試料採取量が少ないため、定量誤差がやや大であるとえられる。フィルム法とKF法による定量値が0.1%の差で一致したことから、フィルム法で正確に定量でき、精度もすぐれていると判断される。KF法も、パラツキを考慮して用いるなら、迅速性において有利さがある。

(2) 飴菓子類

フィルム法の定量値は、水飴を除くといずれもKF法より、0.1~0.3%低く、乾燥不十分と考えられ、なお2時間乾燥すると、バターボールで0.2%低く、それにひきかえ、フルーツドロップは逆に0.4%高くなった。

値のパラツキは両方法、どの試料も0.1%以内で満足されるが、フィルム法では、乾燥時間により定量値が一定でない試料もあるので、これら飴菓子類の水分は、KF法のほうが精度、正確さともすぐれていると判断される。

水飴の定量値は、両方法とも一致したが、KF法は試料採取量を多くできないので、パラツキことがある。

5. 要 約

(1) 試料の溶解にホルムアミドとメタノールの2:1の混合溶剤を用いるKF法は、従来の方法より、迅速性、再現性、正確さにおいてすぐれている。キャラメルは55~60°Cで溶解し、KF試薬で直接滴定し、所要時間25~30分で、相対誤差±0.1%で定量できる。飴菓子

は常温で溶解し、直接滴定することにより、所要時間10~20分で、相対誤差±0.02%で定量できる。

(2) フィルム法は、水銀柱20mmの減圧下、100°Cで、キャラメルは2時間、飴菓子は4時間乾燥することにより、相対誤差±0.05%の正確さで定量できる。

(3) KF法とフィルム法を比較した結果、両方法によるキャラメルの定量は、0.1%以内でよく一致した。しかし、フィルム法の飴菓子の定量値は、試料によってKF法よりも高く、飴菓子の水分は、KF法が正確であると考えられる。

文 献

- 1) A.O.A.C.: Methods of Analysis of A.O.A.C., 10th. ed., p. 486, 513 (1965).
- 2) 澱粉糖技術研究会: 澱粉糖工業分析法, p. 4 (1959).
- 3) 堤 忠一・永原太郎: 食品工誌, 10, 447 (1963).
- 4) McCOMB, E. A. and WRIGHT, H.M.: Food Technol., 8, (2), 73 (1954).
- 5) RADER, B.R.: J. Assoc. Offic. Anal. Chemists, 49, (4), 726 (1966).
- 6) McCOMB, E.A.: Anal. Chem., 29, 1375 (1957).
- 7) 堤 忠一・小泉英夫・佐藤友太郎: 食品工誌, 11, 290 (1964).
- 8) 堤 忠一・小泉英夫・宮崎芳子・海老根英雄: 食品工誌, 13, 339 (1966).

(1968年6月11日受理)